



TITLE:

ガラスセラミックスに関する基礎的研究(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

作花, 濟夫

CITATION:

作花, 濟夫. ガラスセラミックスに関する基礎的研究. 京都大学, 1963, 工学博士

ISSUE DATE:

1963-09-17

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/211133>

RIGHT:

氏 名	作 花 濟 夫 さつ か すみ お
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 18 号
学位授与の日付	昭 和 38 年 9 月 17 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	ガラスセラミックスに関する基礎的研究

論文調査委員 (主 査)
教授 田 代 仁 教授 功 刀 雅 長 教授 吉 澤 四 郎

論 文 内 容 の 要 旨

この論文はガラスセラミックスの製造およびその性質の改良を行なう上に重要と考えられる基礎的な諸問題、すなわち、その機械的強度にたいする析出結晶粒子の大きさ、結晶核形成剤の添加、ガラスの熱処理条件、ガラスの基礎組成などの影響、ガラスの結晶化速度にたいする基礎組成の影響、および化学的耐久性ならびに電気的性質にたいするガラスの組成ならびに熱処理条件の影響などを研究した結果を記したもので、7章からなっている。

第1章は結晶化物の光学的性質および機械的強度に及ぼす粒子の大きさの影響を記したものである。第1節では金を含む感光オパールガラスについて、紫外線の照射時間を変化することによって再加熱の際に析出する結晶粒子の大きさは変化し、ある照射時間で粒径が最小となり、それより照射時間が短か過ぎても長過ぎても粒径は増すことを実験的に確かめ、さらにその理由を金の粒子が核形成剤としてはたらくためにはその大きさに限界があるとの考え方によって説明している。また析出結晶量が同一である場合、結晶が析出している試料の透明度は粒径によって変化し、粒径がもっとも小さいときに試料はもっとも透明になることを見出している。第2節では結晶化物の結晶粒径と曲げ強度および硬度との関係を調べ、残存ガラスが少なく大部分が結晶粒子から成っている試料では、曲げ強度も硬度もいずれも粒径の平方根に逆比例することを見出している。

第2章では結晶核形成剤としての白金のはたらきが記されている。第1節では $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスについて、構成結晶粒子が微細で強度の大きい結晶化物を得るためには0.01%(重量)程度の白金を添加することがよいことを実験的に確かめている。第2節では Li_2O , Al_2O_3 , SiO_2 のほかに MgO を多量に含有するガラスについて白金添加の効果を調べ、白金が核形成剤としてはたらくためにはガラス中の Li_2O 含有量が大きくなければならないこと、しかし Li_2O 含有量が少ない場合には白金を添加しなくても強度の大きい結晶化物が得られることを見出している。第3節では、白金を核形成剤として重量で0.01%添加した $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスについて、再加熱により亀裂やしわなどの欠点が生じる

ことなく結晶化物に変化する組成範囲を決定している。

第3章では結晶化物の強度に及ぼすガラスの再加熱処理条件の影響が記されている。第1節では、核形成剤の添加がなく、 Li_2O 含有量が重量で4%の $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスについて欠点のない結晶化物が得られる組成範囲とその範囲内の種々の組成の結晶化物の曲げ強度の測定結果が記されている。第2節では $\text{Li}_2\text{O}4$, $\text{MgO}15$, Al_2O_323 , SiO_262 (重量比) の組成のガラスを試料としてその結晶化物の強度に及ぼす加熱速度、加熱温度、加熱時間などの熱処理条件の影響を検討し、その結果、曲げ強度の大きい結晶化物を得るためには、ガラスから最初の結晶析出がおこる温度で十分ゆるやかに加熱して結晶粒子を微細にすることが必要であることを確かめている。

第4章ではガラスの微細結晶化の難易と基礎ガラス組成の関係が記されている。すなわち、 $\text{Li}_2\text{O}25 \cdot \text{SiO}_275$ (モル) の組成のガラスに周期律表上の種々の元素の酸化物を第3成分として種々の割合で添加したガラスを再加熱し、各添加成分について欠点を生じることなくガラスが結晶化物に変化する限界添加量を求めている。その結果、アルカリおよびアルカリ土類元素の酸化物では、限界添加量は酸化物を構成する陽イオンの分極能の大小によってきまり、陽イオンの分極能が小さいほど限界添加量が小さいこと、すなわち、結晶化を妨げる能力が大きいこと、またイオン半径が類似のアルカリイオンとアルカリ土類イオンを比較する場合、アルカリイオンの方が限界添加量が小さいことを見出している。さらに、上記以外の多原子価陽イオンの酸化物は一般に限界添加量が小さいが、そのうち遷移元素の酸化物は例外として限界添加量が見出している。

第5章では第4章において行なった限界添加量に関する研究の応用として、限界添加量が見出された酸化亜鉛を含む $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 4成分系ガラスの結晶化について研究した結果が記されている。すなわち、この4成分系についてガラスが亀裂やしわなどの欠点を生じることなく結晶化物に変わる組成範囲を決定し、組成と結晶化の難易、結晶化物の熱膨張係数、結晶化物の機械的強度などとの関係を調べている。またこの系の結晶化物には線膨張係数が 5×10^{-7} 程度に小さいものがあることを見出している。

第6章では $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスの結晶化物についてその誘電損失 ($\tan\delta$) に及ぼすガラス組成、結晶化のための加熱温度、第3成分の添加、析出結晶粒子の大きさなどの影響が記されている。第1節ではガラス組成を種々に変化した試料について加熱温度と結晶化物の $\tan\delta$ の関係を調べ、加熱温度が低いときには結晶化によってベータ・ユークリプタイトが析出するため $\tan\delta$ がもとのガラスにくらべて著しく大きくなり、加熱温度が高いときには結晶がベータ・スポジューメンに変わるため $\tan\delta$ はもとのガラスにくらべて著しく小さくなること、また第3成分のうちとくに結晶化物の $\tan\delta$ を小さくするのは PbO で、 PbO の添加により 4×10^{-4} 程度の低い $\tan\delta$ の値を有する結晶化物が得られることを見出している。第2節では析出結晶粒子の大きさが異なる結晶化物について $\tan\delta$ を測定し、析出結晶粒子の大きさが変化しても $\tan\delta$ 値はあまり変わらないことを見出している。さらに、ガラスをそのまま結晶化させた試料の $\tan\delta$ はあらかじめガラスを粉末にして成形、焼成した空隙の多い試料のそれより著しく小さいことを見出している。

第7章は $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 2成分系の結晶化物の耐酸性に関するもので、結晶化物がもとのガラスにくらべて

著しくその耐酸性が優れていること、 Na_2O 、 K_2O などの第3成分の添加により結晶化物の耐酸性は著しく低下することなどの事実を見出し、これらの事実を総合して、結晶化物の耐酸性はそれを構成している結晶粒子のまわりに存在するガラス質マトリックスの耐酸性によって支配されると推察している。

論文審査の結果の要旨

ガラスセラミックスはガラスの結晶化によって製造される新しい無機工業材料として注目されているが、その諸性質を支配する因子、およびガラスの結晶化速度にたいする組成の影響を系統的に研究したものは少ない。

著者はガラスセラミックスの機械的強度に及ぼすガラスの熱処理条件の影響、機械的強度と析出結晶粒子の大きさとの関係、ガラスの結晶化速度に及ぼす基礎組成の影響、化学的耐久性および電氣的性質に及ぼす組成ならびに熱処理条件の影響を基礎的に研究し、多くの新知見を得ている。すなわち、析出結晶粒子の大きさと機械的強度の関係については、感光性の結晶化ガラスを用い、紫外線照射時間を変化することによって粒子の大きさが異なる試料をつくり、機械的強度を測定した結果、機械的強度は粒子が小さいほど大きく、粒径の平方根に逆比例することを明らかにしている。熱処理条件と機械的強度の関係については、ガラスから結晶が析出する温度附近でとくにゆるやかに加熱することが機械的強度の大きい結晶化物をつくる上に重要であることを明らかにしている。ガラスの結晶化速度に及ぼす基礎組成の影響については、一般に低原子価でイオン半径の大きい陽イオンならびに遷移元素以外の高原子価陽イオンは結晶化を妨たげやすいことを明らかにしている。化学的耐久性に関しては、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系ガラスセラミックスについて酸による侵蝕機構を明らかにし、電氣的性質に関しては、ベータ・スポジューメン結晶を析出させるようにもとのガラスの組成ならびに熱処理条件を選ぶことによって誘電損失の少ないガラスセラミックスが得られることを明らかにしている。

著者のこのような研究成果はガラスセラミックスの改良および開発に有益な指針を与えるばかりでなく、ガラスの構造ならびに多結晶体の性質の解明にも有力な資料を与えるもので、学術上、工業上貢献するところが少なくない。したがって本論文は工学博士の学位論文としての価値を有するものと認める。